

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/SE05/000422

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: SE
Number: 0400806-6
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 April 2005 (15.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET

Patentavdelningen

**Intyg
Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.


(71) Sökande Sandvik AB, Sandviken SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0400806-6
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2004-03-26
Date of filing

Stockholm, 2005-04-05

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office


Gunilla Larsson

Avgift
Fee

46 26 261089

1

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004-03-26

STÄLLEGERING

Huvudfaxen Kassan

Patentet gäller ett material för skärande detaljer med höga krav på bland annat korrosionsmotstånd och hårdhet.

- 5 Detaljer i materialet skall kunna tillverkas genom fotoetsning, och för att uppfylla dessa krav krävs en mycket speciell kombination av egenskaper enligt nedan.

- Om man först studerar vad som krävs för att ett material skall vara lämpligt för skärande verktyg, så är hårdheten av stor betydelse. Ett hårdare material motstår bättre plastisk deformation, vilket är en vanlig nedbrytningsmekanism för skärande egg - att de helt enkelt viker sig och/eller böjs vid belastning. Ett hårdare material kommer dessutom att motstå nötning bättre och därmed kommer en egg att hålla sig vass längre, eller med andra ord, ha bättre skärpevaraktighet. En ytterligare fördel med ett hårdare material är att den normalt sett minskande segheten ger en förbättrad gradbrytning vid mekanisk slipning och polering, varigenom en vassare egg kan erhållas. Ett absolut minimum i hårdhet för ett material avsett för egg med krav på skärpevaraktighet och möjlighet till mekanisk skärpning bedöms vara 56 HRC (hårdhet på Rockwell C-skalan vilket motsvarar ca 615 HV 1 kg mätt som hårdhet i Vickers med belastningen 1 kg).

- 25 En faktor som ytterligare drastiskt påverkar skärpevaraktigheten för ett material är förekomsten av hårda partiklar (karbider och nitrider, vilka fortsättningsvis benämnes karbonitrider) i materialet. En ökande volymfraktion karbonitrider ger ett material med bättre skärpevaraktighet. Här finns dock begränsningar som måste beaktas - möjligheten igen att tillverka en riktigt vass egg genom mekanisk bearbetning eller fotoetsning. Vid mekanisk bearbetning av egg med små eggvinklar ($< 30^\circ$) säger erfarenhe-

Ink. t. Patent- och reg.verket

2

2004 -03- 2 6

Huvudfaxen Kassan

ten, att karbonitrider (gäller även slagger och inneslutningar), med en diameter större än 10 µm, ger urflisningar och eggskador, varvid eggens initialskärpa drastiskt försämras. För tillverkning av eggar genom etsning är kraven 5 än större. Vid fotoetsning, som lämpar sig för tillverkning av invecklade detaljer i tunna material, skyddas delar av materialytan med en skyddsfilm. På de områden som är oskyddade tillåts etsmedlet (exempelvis en blandning av HCl och FeCl₃), som sprayas på ytan, göra en kemisk bearbetning. På 10 grund av de olika elektrokemiska egenskaperna hos grundmassan och karbonitriderna, kommer etsningen att påskyndas i gränsen mellan grundmassa och karbonitrid. Detta medför att karbonitriderna riskerar att etsas ur materialet. För att detta fenomen inte skall påverka den färdiga produkten negativt, kan inga karbonitrider med en diameter större än 15 5 µm tillåtas i materialet. En vanlig orsak till stora karbonitrider är legeringstillsatser av mycket starka karbidbildare som till exempel vanadin, varför denna typ av legeringsämnen måste undvikas. En annan orsak till stora karbonitrider är dålig processkontroll vid gjutning och varmbe- 20 arbetning av materialen. Stora (Ø > 10 µm) karbonitrider, framförallt kantiga primärkarbider formade vid gjutningen, begränsar även möjligheten att polera materialet spegelblankt.

25 Vid korrosionsangrepp på martensitiska rostfria kromstål så är de oftast av typen punktkorrosion (pitting). De tre viktigaste legeringselementen för att kontrollera denna korrosionstyp är krom, molybden och kväve. Ett ofta använt mått på motståndet mot punktkorrosion är PRE-värdet (Pitting Resistance Equivalent), 30

$$PRE = \% Cr + 3,3 \cdot \% Mo + 16 \cdot \% N.$$
 Erfarenheten säger att PRE-värdet enligt ovan skall vara över 25 för martensitiska

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004 -03- 2 6

Huvudfaxen Kassan

3

kromstål för att tillräcklig korrosionsbeständighet skall uppnås i en miljö med kloridjoner.

Ett ytterligare krav på materialet enligt föreliggande uppfinning är att det på ett kostnadseffektivt och kvalitetssäkert sätt skall kunna hårdas genom en kontinuerlig process (bandbredder upp till 1000 mm och bandtjocklekar ner till 15 µm) inkluderande ugn för austenitisering, släckning i form av till exempel kylplattor för omvandling till martensit och slutligen en ugn för anlöpning. Vid austenitiseringen löses karbonitriderna i materialet upp till viss del och halterna av legeringselement stiger i matrisen. För att denna upplösning skall ske jämnt (möjliggör goda formtoleranser) och inom kort tid (hög produktivitet) krävs att karbonitriderna är små till storleken (Ø < 5 µm) och dessutom att storleksfördelningen är jämn, vilket styrs genom en noggrant kontrollerad tillverkningsprocess. Tillverkningsprocessen för materialet inkluderar smältning av råvaror i ljusbågsugn alternativt högfrekvensugn. Kolhalten i materialet kan styras genom val av råvaror eller genom färskning antingen i AOD (Argon Oxygen Decarburization), CLU (Creusot Loire Uddeholm) eller annan raffineringsprocess. Som ett alternativ kan materialet omsmältas i en sekundär metallurgisk process såsom VIM (Vacuum Induction Melting), VAR (Vacuum Arc Remelting), ESR (Electroslag Remelting) eller motsvarande. Gjutning kan ske på traditionellt sätt till göt eller genom stränggjutning. En första kraftig reduktion görs i varmt tillstånd, varefter materialet sfärodiseringsglödgas. Kallvalsning sker därefter i flera steg med mellanliggande glödgningsoperationer. Materialet kan levereras till kund antingen i kallvalsat, glödgat eller hårdat och anlöpt utförande. Det rostfria martensitiska kromstålet enligt ovan har fördelar framför austenitiska material för tillverkning av detaljer

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004 -03- 2 6

Huvudföken Kassan

4

genom fotokemisk bearbetning. Dessa fördelar är bland annat att materialet efter härdning har en mycket bra planhet och är i det närmaste spänningsfritt. Materialet tillåter även en bra produktivitet för denna typ av bearbetning.

- 5 För att kunna uppfylla ovanstående krav och samtidigt producera ett färdigt material i bandform på ett kostnadseffektivt sätt krävs en mycket noggrann optimering av framförallt legeringselement, men även processparametrar. För att produktionskostnaden skall hamna på en rimlig nivå
- 10 krävs att materialet kan tillverkas genom en normal (icke trycksatt) metallurgisk process. Detta ger en praktisk begränsning i kvävehalt på maximalt 0,20 vikt-%, vid en välkontrollerad process. Kvävehalten skall därför ligga mellan 0,15 - 0,20 vikt-%. Hårdheten på materialet i härdat utförande bestäms i huvudsak av halten (kol + kväve) vikt-% och
- 15 för att en hårdhet på över 56 HRC skall kunna uppnås utan djupkylning, med tillräcklig kvarvarande volymfraktion av karbonitrider för skärpevaraktigheten, måste denna summa vara större än 0,55 vikt-%, förutsatt att höga halter föreligger av karbonitridbildare som krom och molybden. Detta
- 20 medför att kolhalten måste vara över 0,40 vikt-% och att kvoten kol genom kväve blir större än 2. Med denna relativt höga kolhalt måste kolaktiviteten begränsas för att undvika bildning av primärkarbider vid stelningen, vilket åstadkomes genom att hålla kiselhalten låg, inom intervallet
- 25 0,15 - 0,55 vikt-%. Vid härdningen austenitiseras materialet vid 1000 - 1050°C för att sedan mycket snabbt (lämpligen i olja, mellan kylblock eller med tryckluft) kylas till rumstemperatur. En anlöpning görs vid runt 200°C för att
- 30 uppnå en hårdhet > 56 HRC. Med djupkylning före anlöpning till - 80°C kan en ytterligare hårdhetsökning på runt 2 HRC uppnås.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

5

2004 -03- 2 6

Huvudfaxen Kassan

Krom måste tillsättas materialet i tillräcklig mängd för att bilda en korrosionsskyddande oxidfilm på materialytan, men vid höga kromhalter uppkommer återigen risken för bildandet av stora primärkarbider, vilket måste undvikas.

5 Kromhalten skall därför hållas mellan 14-15 vikt-%. Molybden tillsätts sedan i tillräcklig mängd för att ge ett PRE > 25, alltså mer än 2,6 vikt-% molybden. Vid höga tillsatser av molybden och kväve riskerar man att varmbearbetningsegenskaperna för materialet försämras och för att be-

10 gränsa denna risk så skall andra element med liknande effekt hållas på en minimal nivå - halten av koppar måste till exempel hållas under 0,1 vikt-%. Nickel och kobolt är dyra legeringsämnen som är stabila i en normal metallurgisk process, vilket betyder att halterna ackumuleras över tiden

15 vid returstålsbaserad ståltillverkning. För rostfria stål finns det begränsningar vad gäller nickelhalten på max 1 % för att materialet inte skall klassas som potentiellt cancerframkallande och allergiframkallande enligt EU-direktivet 99/45/EC varför denna halt har satts som max-

20 halt vad avser nickel för legeringen enligt patentet. Företrädesvis tillsätts inte nickel aktivt i materialet och nickelhalten bestäms till max 0,7 % för att undvika den austenitstabilisering som annars blir följden. Maxhalten av kobolt har satts till 4 %, dels av kostnadsskäl men även

25 för att undvika en alltför snabb ackumulering av kobolt i returstålshanteringen beroende på att ämnet normalt sett ses som ett föroreningsämne i rostfria stål, framförallt inom kärnkraftsindustrin. Företrädesvis tillsätts inte kobolt aktivt i materialet och kobolthalten sätts till max

30 0,5 %, trots ämnets höjande inverkan på martensitbildningstemperaturen. En tillsats av kobolt kan alltså förskjuta fasomvandlingen vid kylning efter härdning mot mer martensit.

46 26 261089

Bnk. t. Patent- och reg.verket

2004 -03- 2 6

Huvudfaxen Kassa

6

Vid ett betraktande av dagens standardmaterial konstateras att det är väldigt få som uppfyller kravet $PRE > 25$ i kombination med $HRC > 56$. Läger man till kravet med karbonitrider $\emptyset < 5 \mu m$ så finns det inga standardmaterial som uppfyller dem. Material av typen AISI 440 C uppfyller till exempel bara kravet på hårdhet. För att uppfylla kraven på PRE-värde och karbonitrider enligt ovan så finns det bara austenitiska och duplexa material att tillgå, men hos dessa är dock hårdheten och skärpevaraktigheten otillräcklig.

Vid en genomgång av andra patentskrifter inom detta område, har i synnerhet följande fyra beaktats. DE-A-39 01 470 beskriver ett material lämpat för bland annat rakblad och knivar. Patentet föreskriver dock en trycksatt metallurgi för att uppnå kvävehalter över 0,20 vikt-% och därmed maximalt dubbelt så hög halt av kol som av kväve. Vidare anges två försökslegeringar, båda med hårdheter under 600 HV. Patentet föreskriver också tillsatser av vanadin i låga halter. Materialet kommer därför inte att uppfylla ovan nämnda krav på hårdhet och undvikande av legeringselementet vanadin, och dessutom kommer tillverkningskostnaden att bli mycket hög. Enligt EP-A-638 658 används vanadin för att uppnå ett kraftigt sekundärhårdnande vid anlöpning till höga temperaturer, vilket kan vara en fördel till exempel om materialet skall beläggas eller användas vid höga temperaturer. Detta är dock förkastligt om materialet skall etsas till färdig form eller användas för att producera mycket skarpa egg, enligt ovan. Patentet anger $40 \mu m$ som största tillåtna storlek på karbonitrider till skillnad mot de $5 \mu m$ som anges som maxgräns enligt föreliggande uppfinning. EP-A-750 687 anger maxhalten (kol + kväve) till 0,55 vikt-%, vilket enligt föreliggande uppfinning bedöms vara minimal halt för att uppnå tillräcklig hårdhet. Detta bekräftas genom att målet vad avser hårdhet i EP-

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004-03-26

Huvudfaxen Kassan

7

skriften är HRC > 50 och att den försökslegering som uppnår den högsta hårdheten når 56,3 HRC (detta efter anlöpning under 1 timme vid endast 180°C). Denna begränsade hårdhet i kombination med liten del kvarvarande karbonitrider kommer att ge en otillräcklig skärpevaraktighet för eggapplikationer med höga krav. Patentskriften riktar sig också främst mot artiklar med extremt höga krav på korrosionsbeständighet, varvid även koppar har tillsatts, varför hårdheten och varmbearbetbarheten eftersatts. Vad gäller patentskriften US-A-6 235 237, vilken framförallt avser stålkanter för skidor med krav på dämpning, så ger kombinationen av hög kromhalt, låg molybdenhalt och låg kvävehalt en hårdhet under 50 HRC enligt exemplen i patentskriften, och därmed otillräcklig skärpevaraktighet för eggapplikationer med höga krav.

Ett första syfte med föreliggande uppfinning är således att framtaga en ny stållegering, som övervinner samtliga ovannämnda olägenheter hos känd teknik.

I synnerhet är syftet med föreliggande uppfinning att framtaga en stållegering som uppvisar en hårdhet på minst 56 HRC, har utmärkt korrosionsbeständighet och kan bearbetas medelst fotoetsning.

Dessa och ytterligare syften har på ett för fackmannen överraskande sätt lyckats uppnås genom att framtaga en stållegering enligt följande sammansättning (i vikt-%):

C	0,40 - 0,60
Si	0,1 - 1,0
Mn	0,3 - 1,0
Cr	12 - 15
Mo	2,5 - 4,0
Ni	0 - 1,0
Co	0 - 4,0
N	0,15 - 0,20,

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004-03-26

Huvudfaxen Kassan

8

varvid hårdheten > 56 HRC uppnås utan djupkylning, samt
PRE > 25, definierat som

PRE = % Cr + 3,3 · % Mo + 16 · % N. Balansen för att uppnå
100% utgörs av järn med däri naturligt förekommande förore-
ningar. Företrädesvis beaktas att maximal storlek på karbo-
nitrider är $\varnothing < 5 \mu\text{m}$,

Företrädesvis uppvisar stållegeringen enligt förelig-
gande uppfinning följande sammansättning (i vikt-%):

	C	0,42 - 0,60
10	Si	0,15- 0,80
	Mn	0,4 - 0,8
	Cr	13 - 15
	Mo	2,6 - 4,0
	Ni	0 - 0,7
15	Co	0 - 0,5
	N	0,15 - 0,20,

samt resten Fe med däri naturligt förekommande förorening-
ar.

Än mer föredraget uppvisar stållegeringen enligt före-
liggande uppfinning följande sammansättning (i vikt-%):

	C	0,42 - 0,50
	Si	0,15- 0,55
	Mn	0,4 - 0,7
	Cr	14 - 15
25	Mo	2,6 - 3,0
	Ni	0 - 0,7
	Co	0 - 0,5
	N	0,15 - 0,20,

samt resten Fe med däri naturligt förekommande förorening-
ar.

Material tillverkat enligt patentet lämpar sig speci-
ellt väl för användning i applikationer som till exempel
knivar i livsmedelsindustrin med höga krav på hårdhet och

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004-03-26

Huvudfaxen Kassa

9

skärpevaraktighet i kombination med korrosionsbeständighet på grund av kloridjonhaltig miljö samt korrosiva diskmedel. Andra områden är skärande eggare för torr- och våtrakning, kirurgiska eggapplikationer samt dykarknivar. Ytterligare användningsområden för det nya materialet är till exempel raklar i tryckeriindustrin samt schabrar i pappersmassaindustrin.

Val av tillverkningsväg för materialet beror bland annat på önskad materialvolym, maximal tillåten tillverkningskostnad och krav på slaggrenhet. Kundkrav som härdat och anlöpt respektive kallvalsat utförande påverkar naturligtvis också. Tillverkningen kommer dock alltid att innefatta en metallurgisk process vid normalt atmosfärstryck (1 atm = 1 bar). Den metallurgiska processen innefattar smältning i ljusbågsugn eller högfrekvensugn. Kolhalten justeras antingen genom val av legeringsämnen eller genom färskning i AOD eller CLU eller annan raffineringsprocess. Kvävehalten justeras antingen genom tillförsel i gasform eller genom användning av kvävehaltiga legeringsämnen. Som ett alternativ kan materialet omsmältas i en sekundär metallurgisk process såsom VIM, VAR, ESR eller motsvarande. Gjutning kan ske till göt eller via stränggjutning, varefter varmbearbetning vidtar ner till bandform. Efter varmbearbetningen sfärodiseringsglödgas materialet för att sedan kallvalsas i flera steg till önskad tjocklek med mellanliggande rekristallisationsglödgningar. Vid kundönskemål på ett härdat och anlöpt leveransutförande sker denna härdning i en kontinuerlig bandprocess i form av en austenitisering i skyddsatmosfär, en snabb kylning mellan kylplattor (för fasomvandling till martensit) och slutligen en anlöpning till önskad hårdhet. Materialet skärs sedan till önskade bredder eller klipps till plana längder beroende på kundens önskemål. Den slutliga produkten tillverkas normalt ur här-

2004-03-26

Huvudfaxen Kasser

10

dat bandmaterial genom fotoetsning och formning alternativt ur kallvalsat bandmaterial genom stansning / skärning, formning, härdning, anlöpning och slutligen slipning. Man kan även tänka sig en försäljning av materialet i tråd, rör eller ämnesform.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004-03-26

Huvudfaxen Kassar

11

Patentkrav

1. Stållegering med följande sammansättning (i vikt-%)

	C	0,40 - 0,60
5	Si	0,1 - 1,0
	Mn	0,3 - 1,0
	Cr	12 - 15
	Mo	2,5 - 4,0
	Ni	0 - 1,0
10	Co	0 - 4,0
	N	0,15 - 0,20,

med resten Fe samt normalt förekommande föroreningar, var-
vid hårdheten > 56 HRC, vilken skall kunna uppnås genom
hårdning utan djupkylning, samt PRE > 25, definierat som

15 $PRE = \% Cr + 3,3 \cdot \% Mo + 16 \cdot \% N.$

2. Stållegering enligt krav 1, vari C = 0,42 - 0,60, före-
trädesvis 0,42 - 0,50 vikt-%.

20 3. Stållegering enligt krav 1 eller 2, vari Si = 0,15 -
0,80, företrädesvis 0,15 - 0,55 vikt-%.

4. Stållegering enligt något av kraven 1-3, vari Mn =
0,4 - 0,8, företrädesvis 0,4 - 0,7 vikt-%.

25

5. Stållegering enligt något av föregående krav, vari Cr =
13 - 15, företrädesvis 14 - 15 vikt-%.

30 6. Stållegering enligt något av föregående krav, vari Mo =
2,6 - 4,0, företrädesvis 2,6 - 3,0 vikt-%.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004-03-26

Huvudfaxen Kassan

12

7. Stållegering enligt något av föregående krav, varvid stållegeringen innefattar karbonitrider vars maximala diameter ej överstiger 5 µm.

5 8. Kniv, såsom kniv lämpad för livsmedelsindustrin, förskärrare och liknande, kännetecknad därav, att den innefattar en stållegering enligt något av kraven 1-7.

10 9. Skärreggar för antingen torr eller våt rakning, kännetecknade därav, att de innefattar en stållegering enligt något av kraven 1-7.

15 10. Skärredskap för kirurgiska applikationer, såsom exempelvis en skalpell, kännetecknat därav, att det innefattar en stållegering enligt något av kraven 1-7.

11. Schaber eller rakel, kännetecknad därav, att den innefattar en stållegering enligt något av kraven 1-7.

46 26 261089

Ink. t. Patent- och reg.verket

2004-03-26

Huvudfaxen Kassen

13

SAMMANDRAG

Uppfinningen avser en stållegering med följande sammansättning (i vikt-%)

5	C	0,40 - 0,60
	Si	0,1 - 1,0
	Mn	0,3 - 1,0
	Cr	12 - 15
	Mo	2,5 - 4,0
10	Ni	0 - 1,0
	Co	0 - 4,0
	N	0,15 - 0,20,

med resten Fe samt normalt förekommande förureningar, varvid hårdheten > 56 HRC, vilken uppnåtts utan djupkylning,

15 samt PRE > 25, definierat som

PRE = % Cr + 3,3 · % Mo + 16 · % N. Vidare innefattar stållegeringen karbonitrider vars maximala diameter ej överstiger 5 µm. Denna stållegering har visat sig överraskande väl lämpad såsom eggmaterial för ett flertal skärande operationer.

20